Ueber die Synthese von Arylglycidsäure-methylketonen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Fritz Seelig

aus Stendal.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock
Druck von Eichemeyer und Fett, G. m. b. H.
1911.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553615_0101

Referent: Herr Professor Dr. R. Stoermer.

I. Theoretischer Teil.

Die Condensation von Benzaldehyd mit substituierten Methylenketonen verläuft nach Goldschmiedt und Krzmar[1]) in der Weise, daß Alkali die Condensation am Methyl, Salzsäure sie am Methylen bewirkt:

$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH : CH . C_6H_5$ und

$C_6H_5 C : (CH . C_6 H_5) . CO . CH_3$

Zu derselben Ansicht haben sich Harries und Müller[2]) sowie Harries und Bromberger[3]) bekannt. Anders Stoermer und Wehln[4]). Sie erhielten bei der Condensation von Phenoxyaceton mit Benzaldehyd stets, sowohl mit Alkali, wie mit Salzsäure, die Verbindung $C_6H_5 O . C (:CH . C_6H_5) . CO . CH_3$, woraus hervorgeht, daß die Structur der durch Condensation entstehenden Verbindung wesentlich von der Art des im Keton substituierten Radikals abhängig sein muß.

Die von mir ausgeführte und quantitativ verlaufende Condensation von Benzaldehyd mitMonochloraceton ging, was die Darstellung mit Alkali anbelangt, in analoger Weise, wie bei Stoermer und Wehln vor sich: Der

[1]) Monatshefte für Chemie 22, 659, (1901).
[2]) B. 35, 966, (1902).
[3]) B. 35, 3088, (1902).
[4]) B. 35, 3549, (1902).

Benzalrest trat in die Methylengruppe ein. Mit Salzsäure konnte kein Produkt erhalten werden. Die mit Alkali entstandene Substanz enthielt kein Chlor mehr und entsprach bei der Analyse der Formel $C_{10} H_{10} O_2$.

Der Constitutionsbeweis wurde durch das Verhalten gegen unterchlorigsaures Natrium erbracht. Durch dieses werden hauptsächlich α, β — ungesättigte Ketone, aber auch gesättigte Methylketone oxydiert[1]).

Nehmen wir vorläufig an, daß das Chloratom des Chloracetons in der neuen Verbindung durch die OH-Gruppe ersetzt sei — was mit der Analyse im Einklang steht, — so wären die folgenden Strukturmöglichkeiten für das Condensationsprodukt vorhanden:

1) $C_6 H_5 CH{=}C(OH).CO.CH_3$ und

2) $C_6 H_5 CH{=}CH.CO.CH_2(OH)$

Beim Erwärmen mit einer frisch aus Chlorkalk hergestellten Lösung entwickelte sich nun ein intensiver Chloroformgeruch, was sich durch den bekannten Oxydationsvorgang[2]) mit unterchlorigsaurem Natrium bei einer Verbindung, die der Formel 1 entspricht, erklären läßt analog:

$R.CO.CH_3 + 3\,NaOCl = R.COONa + CHCl_3 + 2\,NaOH$

Käme der Substanz die Formel 2 zu, so hätte sich bei der Oxydation Zimtsäure: $C_6 H_5 CH{=}CH.COOH$ bilden

---

[1]) Tiemann und Schmidt B. 31, 883, (1898)
Baeyer, B. 29, 25, (1896).

[2]) Meister, Lucius und Brüning, B. 16, Ref. 449, (1885).
D. Patent 2162 vom 2. VII. 82.

und beim Anwärmen ausfallen müßen, was jedoch nicht der Fall war.

Wies dies schon auf den Eintritt des Benzalrestes in die Methylengruppe hin, so ergab die weitere Untersuchung des entstandenen Natriumsalzes die Richtigkeit dieser Vermutung. — Die Analyse desselben ergab zunächst die für eine Verbindung von der empirischen Formel $C_9 H_7 O_3 Na$ stimmenden Zahlen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, worin es sehr schwer löslich war, schieden sich beim Erkalten silbernglänzende Blättchen ab, die in Wasser leicht löslich waren. Durch Eingießen der Lösung — eine charakteristische Reaktion für glyzidsaures Natrium[1]) — in konzentrierte Natronlauge entstand sofort ein dicker Kristallbrei. Ferner gab eine konzentrierte Lösung, mit Säure versetzt, Abscheidung kleiner Oeltröpfchen, die schon beim Erwärmen den Geruch nach Phenylacetaldehyd deutlich zu erkennen gaben. Dies deutete beides auf phenyloxyacrylsaures Natrium[2]).

E. Erlenmeyer jun[3]), hat den Nachweis erbracht, daß diese zuerst von Glaser[4]) hergestellte Phenyloxyacrylsäure die Phenylglycidsäure ist, daß ihr also die Formel $C_6 H_5 \overset{\diagup O \diagdown}{CH.CH.COOH}$ zukommt. Er hat diese Säure ferner auch synthetisch durch Condensation von Benzaldehyd und Monochloressigester[5]) dargestellt, eine Reaktion, die mit der oben geschilderten Condensation

---

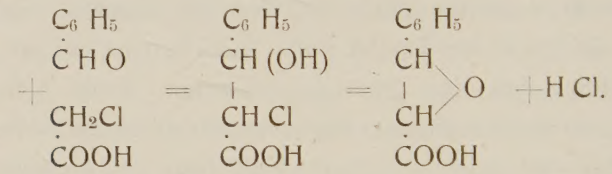
[1]) A. 271, 153, (1892). [3]) A. 271, 150, (1892).
[2]) Erlenmeyer, B. 13,308,(1880). [4]) Ann.Chem.Pharm.147,100,(1868).
[5]) A. 271, 161, (1892).

von Benzaldehyd mit Chloraceton wohl analog verlaufen sein dürfte. Bewiesen wäre dieser analoge Verlauf, wenn das aus obiger Condensation durch Natriumhypochlorit erhaltene Oxydationsprodukt identisch mit dem Erlenmeyerschen phenylglycidsaurem Natrium wäre. Und dies ist in der Tat der Fall. E. Erlenmeyer jun.[1]) berichtet, daß das glycidsaure Natrium dnrch heiße, koncentrierte Salzsäure in Phenylbrenztraubensäure übergeführt wird, wobei sich starke Kohlensäureentwickelung und der Geruch nach Phenylacetaldehyd bemerkbar macht. Genau dieselben Reactionen traten in derselben Weise bei der Behandlung meines Oxydationsproduktes mit heißer konzentrierter Salzsäure ein. — Wie hier bemerkt sein mag, erhält man jedoch eine größere Ausbeute an Phenylbrenztraubensäure, wenn man die Umwandlung mit schwach erwärmter koncentrierter Schwefelsäure vornimmt. Der Geruch nach Phenylacetaldehyd und damit die starke Zersetzung der Substanz fällt dann ganz fort. Die so erhaltene Phenylbrenztraubensäure zeigte die bekannte Blau-Grünfärbung mit Eisenchlorid, sowie das gerade für sie charakteristische Verschwinden der Färbung nach längerem Stehen.

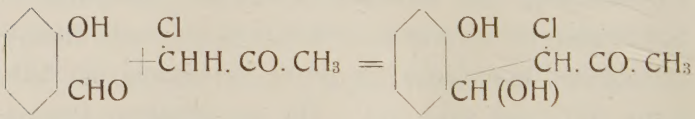
Hieraus, sowie aus den oben schon angegebenen Analogien folgt die Identität meines Oxydationsproduktes mit dem glycidsauren Natrium, und in weiterer Folge ist damit der Beweis erbracht, daß die Condensation

[1]) B. 33, 3001, (1900).

von Benzaldehyd und Chloraceton in analoger Weise verlaufen ist, wie die oben erwähnte Condensation von Benzaldehyd und Monochloressigester, für die E. Erlenmeyer jun.[1]) folgendes Schema angibt:



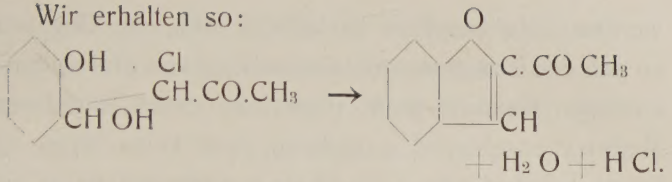
Hierbei sei bemerkt, daß man auch bei der Condensation von Salicylaldehyd mit Chloraceton, die bekanntlich zu einem Cumaronderivat führt, ein analoges Zwischenglied annimmt — wenn auch nachher die Reaktion in anderer Weise weiter verläuft — und zwar in folgender Weise:



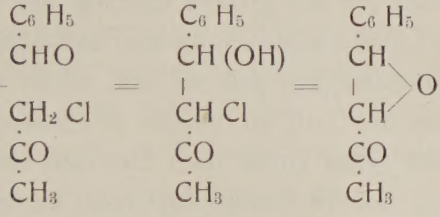
Nun tritt hier aber im Gegensatz zu obiger Condensation das Chloratom nicht mit dem Wasserstoff der hypothetischen (OH)-Gruppe des benachbarten Kohlenstoffatoms in Gestalt von Salzsäure aus, sondern mit dem Wasserstoff der ursprünglichen Phenolgruppe, während die hypothetische (OH)-Gruppe als solche mit dem restierenden Wasserstoffatom der Methingruppe des Acetons als Wasser austritt.

[1]) A. 271, 176, (1892).

Wir erhalten so:



Der in Bezug auf das Zwischenglied analoge Vorgang bei der erstgenannten Condensation ist folgender:



Die Condensation ist, wie auch hieraus hervorgeht, also nicht an der Methyl-, sondern an der Methylengruppe erfolgt.

Als Beweise für die obige Ketogruppe des Condensationsproduktes wurde das Oxim und das Semikarbazon dargestellt. Ein Phenylhydrazon und ein Osazon wurden trotz vieler Versuche nicht erhalten, welch' letzteres ja vollkommen mit obiger Formel im Einklang steht. Die Permanganatreaktion von Baeyer auf Doppelbindung, sowie die Eisenchloridreaktion auf die Oxymethylengruppe gaben — wohl wegen der zu großen Labilität des Molekels — keine einwandfreien Resultate. (Siehe experimenteller Teil).

Daß die beiden anderen dargestellten Ketone, das Anisylglycidmethylketon und das o-Chlorphenylglycidmethylketon dieselbe Struktur besitzen, muß nach ihrer analogen Darstellungsweise ohne weiteres angenommen

werden. Zu beachten ist jedoch, daß, im Gegensatz zu den drei erwähnten, die Darstellung von drei weiteren, analogen Ketonen, vom Piperonal, ortho- und meta-Methoxybenzaldehyd ausgehend, auf keine Weise gelingen wollte. Von einer Gesetzmäßigkeit kann aber hier allem Anscheine nach nicht die Rede sein. Man muß dies zweifellos mit der großen Labilität der Glycidform erklären: sind doch auch die drei darstellbaren Ketone derartig unbeständig, daß sie sich schon nach kurzem Stehen an der Luft zu einem gelblichen Oel zersetzen, und daß selbst einige ihrer Derivate ein Erwärmen in irgend einem Lösungsmittel nicht vertragen können.

Ueber intramoleculare Umlagerungen.

Nach dem vorausgegangenen muß man also den drei dargestellten Ketonen die Glycidform zuerkennen. Es tauchte deshalb der Gedanke auf, ob bei ihnen nicht eine ähnliche Umlagerung möglich wäre, wie sie P. Höring[1]) vom Anetholoxyd $CH_3O.C_6H_4\overset{\diagup O \diagdown}{CH\,CH}.CH_3$ und vom Isosafroloxyd $CH_2O_2:C_6H_3.\overset{\diagup O \diagdown}{CH\,CH}\,CH_3$, sowie von zwei Bromderivaten des letzteren beschreibt. Beide Substanzen sind ja völlig analog meinen Ketonen gebaut und besitzen dasselbe Brückensauerstoffatom wie sie.

Höring schreibt an der angegebenen Stelle: „Während diese Oxyde unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillieren, erleiden sie beim einfachen Er-

[1]) B. 38, 2296 (1905).

hitzen unter ganz beträchtlicher Wärmeentwickelung eine Umlagerung in die ihnen isomeren β-Ketone. Im vorliegenden Falle findet unter Ringsprengung eine Wanderung eines H-Atoms statt:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{R.\,CH.\,CH.\,CH_3} \longrightarrow R.\,CH_2.\,CO.\,CH_3.$$

Außer durch Erhitzen kann die Umlagerung der erwähnten Oxyde auch durch Erwärmen mit verdünnten Säuren bewirkt werden." Und weiter: „Wird Anetholoxyd (10 g) unter gewöhnlichem Druck erhitzt, so tritt bei 190° bereits ohne weitere Wärmezufuhr eine allmähliche Temperatursteigerung ein. Erhitzt man bis 220°, so findet eine außerst stürmische Reaktion unter starker Wärmeentwickelung statt; erhitzt man dann noch kurze Zeit am Rückfluß, so geht bei der darauf folgenden Destillation bei 258-268° ein farbloses Oel über (8,3 g). Dasselbe wird durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Natriumbisulfit in eine Bisulfitverbindung verwandelt und aus dieser durch Erwärmen mit Sodalösung wieder abgeschieden."

Würde ein analoger Vorgang beim dargestellten Phenylglycidmethylketon stattfinden, so müßten wir daraus Phenyldiacetyl erhalten:

$$C_6H_5.\,\overset{O}{CH.\,CH}.\,CO.\,CH_3 \longrightarrow C_6H_5.\,CH_2.\,CO.\,CO.\,CH_3.$$

Dieses konnte jedoch, trotzdem genau so wie angegeben, verfahren wurde, nicht rein gewonnen werden, wenn auch der Geruch nach den Körpern der Diacetylgruppe vorhanden war.

Es lag jedoch noch die Möglichkeit vor, daß das Wasserstoffatom in umgekehrter Richtung wandern könnte, und dann müßte Benzoylaceton entstanden sein:

$$C_6H_5.\overset{\diagup O \diagdown}{CH}.CH.CO.CH_3 \rightarrow C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$$

Und dieses wurde denn auch tatsächlich durch seine äußerst intensive bordeauxrote Farbenreaktion nachgewiesen.

Ueber die Umwandlung des Glyzidketons in eine dimorphe Form vergl. experimenteller Teil.

II. Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Phenylglycidmethylketons:

$$C_6H_5\overset{\diagup O \diagdown}{CH}.CH.CO.CH_3$$

$$C_6H_5CHO + CH_2Cl.CO.CH_3 + NaOH$$

$$C_6H_5\overset{\diagup O \diagdown}{CH}.CH.CO\,CH_3 + NaCl + H_2O.$$

Die Condensation wurde zunächst tropfenweise im Reagensglase versucht, wobei sich als beste Bedingungen folgende herausstellten:

2 Tropfen Benzaldehyd, 3 Tropfen Chloraceton, 15 ccm Wasser und 10 Tropfen 10 % Natronlauge wurden unter starker Abkühlung kräftig durchgeschüttelt. Das umgekehrte Verhältnis von Benzaldehyd zu Chloraceton gab keine Krystalle, während auf diese Weise auf der Flüssigkeit schwimmende, weiße Krystalle sich abschieden. Bei nur geringem Ueberschuß von Na OH

färbten sie sich jedoch gelb und wurden ölig. Da diese Bedingungen als die besten sich erwiesen, wurde die 30 fache Menge der einzelnen Reagentien verwandt und zwar auf folgende Weise: 3,4 ccm = 1,8 g Benzaldehyd, 4,4 ccm = 1,9 g Chloraceton und 450 ccm Wasser wurden unter kräftigem Schütteln bis zur beginnenden Eisbildung abgekühlt und dann mit 15 ccm 10 % Na OH versetzt, worauf das Schütteln unter gleichzeitiger Abkühlung so lange fortgesetzt wurde, bis die auf Zusatz der Natronlauge zuerst entstandene milchige Trübung verschwand, und statt dessen sich feste, auf der Flüssigkeit schwimmende, voluminöse Krystalle abschieden. Ein Versuch ergab, daß bei Anwendung der dem Benzaldehyd entsprechenden molekularen Menge Chloraceton (1,6 g statt 1,9 g) bei sonst gleichen Bedingungen die Ausbeute dieselbe blieb und zwar war sie quantitativ, denn sie betrug annähernd 2,8 g. Bemerkt sein mag, daß die Reinheit des Chloracetons scheinbar sehr wichtig ist, da eine ganze Anzahl von Versuchen zunächst ergebnislos verliefen, bis sie endlich mit aus einer anderen Fabrik bezogenem Chloraceton glückten. Die Krystalle wurden abgesaugt und mehrmals mit eiskaltem Wasser nachgewaschen, bis tunlichst keine Natronlauge mehr vorhanden war. Dies ist absolut notwendig, da sie andernfalls nach ganz kurzer Zeit gelb werden und dann zerfließen. Das Rohprodukt schmolz bei 39°.

In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers war die Substanz zum Umkrystal-

lisieren zu leicht löslich, am wenigsten noch in Ligroin und Petroläther. Auch in Eisessig war sie sehr leicht löslich, beim Verdünnen mit Wasser fiel sie jedoch wieder aus. Trotzdem ist verdünnte Essigsäure kein geeignetes Krystallisationsmittel, da sich die Substanz in ihr sehr bald rötlich färbt und sich dann ganz löst, sodaß Essigsäure sie wohl ersetzt. Auch das später bei dem mit Anisaldehyd entstandenem Keton angewandte Gemisch von Aceton und Wasser gab kein brauchbares Resultat. Als einziges Krystallisationsmittel ergab sich unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln das Wasser, und zwar fielen nur dann wieder Krystalle aus, wenn man nur geringe Substanzmengen in großem Wasserüberschuß löste und sorgfältig jede Ueberhitzung über ca. 60° vermied; erhitzt man stärker, so findet anscheinend Zersetzung statt, denn beim Abkühlen entsteht nicht die geringste Spur von Krystallen. Die so erhaltenen, silberglänzenden Blättchen zeigten den Schmelzpunkt von 43°.

Reaktionen:

Beim Uebergießen mit Natronlauge färbt sich die Masse unter Zersetzung gelb. Die mit verdünntem Kaliumpermanganat, sowie mit Eisenchloridlösung angestellten Versuche gaben kein unanfechtbares Resultat, da die mit Kaliumpermanganat versetzte Probe erst nach längerem Stehen sich schmutzig braun färbte, während mit Eisenchlorid überhaupt keine Farbenreaktion eintrat. Chlor ist in der Substanz nicht mehr vorhanden.

C- und H-Bestimmungen.

I. 0,1777 g Substanz ergaben 0,4846 g CO_2 und 0,1047 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
74,04 % C	74,37 % C
6,22 % H	6,59 % H

II. 0,1433 g Substanz ergaben 0,3912 g CO_2 und 0,085 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
74,04 % C	74,45 % C
6,22 % H	6,63 % H

Darstellung des Oxims des Phenylglycid methylketons:

$$C_6H_5\overset{\diagup O \diagdown}{CH.CH}.\underset{\underset{N\,OH.}{\dot{N}}}{C}.CH_3$$

Nach vorausgegangenem Reagensglasversuch wurden molekulare Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat (3,5 g) und kohlensaurem Natrium (2,6 g) in möglichst wenig Wasser gelöst und hierzu der vierte molekulare Teil der Substanz (2 g), in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, hinzugegeben und alles tüchtig durchgeschüttelt. Es trat starke Trübung und bei gelindem, kurzem Erwärmen Abscheidung von Krystallen und hauptsächlich von schmierigen weißen Klumpen ein. Das Abgeschiedene wurde abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,6 g.

Um umzukrystallisieren wurde mit Ligroin gekocht und das jeweilig gelöste durch das Filter gegossen. Aus dem Filtrat schieden sich weiße, an den Wandun-

gen in warzenähnlichen Gebilden sich festsetzende Krystalle ab. Ihr Schmelzpunkt war jedoch sehr ungenau und blieb auch so trotz mehrmaligen Umkrystallisierens: schon bei 96° fing die Masse an zu sintern, schmolz teilweise und war endlich bei 119° wasserhell geschmolzen. Deshalb wurde eine neue Portion aus Benzol umkrystallisiert, wobei sich das Benzol rosa färbte; die Substanz blieb aber nach dem Auswaschen der Krystalle weiss. Auf diese Weise wurde der scharfe Schmelzpunkt von 119° erhalten. In Natronlauge war das Oxim leicht löslich.

Stickstoffbestimmung.

0,246 g Substanz ergaben bei 745 mm Druck und 15° C. 17,2 ccm N.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N$	Gefunden
7,91 % N	7,98 % N.

Darstellung des Semicarbazons des Phenylglycidmethylketons:

$$C_6H_5\,CH.\,\overset{\overset{\displaystyle O}{\diagdown}}{CH}.\,\underset{\underset{\displaystyle N.\,NH.\,CO.\,NH_2}{\vdots}}{C}.\,CH_3$$

Nach vorausgegangenem Reagensglasversuch wurden moleculare Mengen von Semicarbazidchlorhydrat (2,8 g) und essigsaurem Natrium (3,4 g) in möglichst wenig Wasser gelöst und hierzu in der Kälte die halbe moleculare Menge (2 g) der in wenig Methylalkohol gelösten Substanz hinzugegeben. Die Flüssigkeit wurde milchig, dann schieden sich an den Wänden ölige Schlieren ab, die nach einiger Zeit fest und rein weiß wurden. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton

betrug die Ausbeute 2,3 g 59%. Zum Umkrystallisieren wurde mit Wasser schwach erwärmt, die Substanz löste sich und fiel kalt wieder aus; wurde aber eine größere Menge ebenso behandelt und etwas stärker erwärmt, so fiel beim Erkalten nichts wieder aus. Die Substanz kann also Erhitzen mit Wasser nicht vertragen. In Ligroin und Petroläther ist sie fast unlöslich, aus heißem Alkohol fiel nach dem Erkalten nichts wieder aus und in Eisessig, Chloroform uud Xylol ist sie zu leicht löslich. Dagegen löste Benzol beim Kochen den Körper im richtigen Verhältnis auf: beim Erkalten fiel die Substanz sofort in ganz außerordentlich voluminösen Krystallen aus. Hier ist zu bemerken, daß nach Zusatz von Benzol beim schwachen Erwärmen die Substanz zunächst scheinbar mit dem Benzol zu einem dicken Brei erstarrt und dann erst — bei weiterem Erwärmen - sich klar löst. Nach dem Umkrystallisieren und Nachwaschen mit wenig Benzol wurde im Vacuum getrocknet. Der Schmelzpunkt betrug 151°.

Analyse:

Für die Formel

wurden 19,18% N berechnet. Zwei nacheinander mit derselben Substanz gemachte Verbrennungen ergaben jedoch einen Stickstoffgehalt von 15,37 % und von 15,32 %. Mithin konnte die Substanz obige Zusammensetzung nicht besitzen. Sie wurde nun, da sie beim Erhitzen im Trockenschrank an Gewicht verlor, bis

zur Gewichtskonstanz auf 70° erhitzt; der Verlust entsprach jedoch weder einem Molekül Benzol, noch einem Molekül Essigsäure, welche beiden allein in Betracht kommen konnten. Der Schmelzpunkt betrug jetzt 145° und die nun vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab:

0,1215 g Substanz lieferten bei 758 mm Druck und 15° C 20 ccm N.

Berechnet	Gefunden
19.18 % N.	19,13 %N.

Der Körper entspricht also jetzt der oben angegebenen Strukturformel.

Es handelte sich nun darum, festzustellen, womit der Körper vor dem Erhitzen im Trockenschrank noch vereinigt war; es konnte nur Essigsäure — aus dem essigsaurem Natrium — oder Benzol — vom Umkrystallisieren her — in Betracht kommen. Die Kakodylprobe, sowie die Essigesterprobe auf Essigsäure verliefen ohne Resultat. Die Substanz wurde deshalb nochmals mit Soda, also ohne Essigsäure, dargestellt und wieder aus Benzol umkrystallisiert. Da sie jetzt, auf diese andere Weise hergestellt, trotzdem in allen Eigenschaften mit der mittels Natriumacetat hergestellten übereinstimmte, denselben Schmelzpunkt, auch bei einer Mischprobe, zeigte, war klar, daß auch in die mit Natriumacetat hergestellte Substanz nur Benzol und keine Essigsäure eingetreten sein konnte, was auch die Analyse bestätigte. Es wurde die aus Benzol umkristallisierte Substanz (Sdp. 151°) nur auf dem

Tonteller – also ohne Vacuumexsiccator – getrocknet und dann sofort verbrannt.

Stickstoffbestimmung:

0,199 g Substanz ergaben bei 737,5 mm Druck und 11° C 24,5 ccm N.

Berechnet	Gefunden
14,14 % N.	14,17 % N.

Die Analyse stimmt also für die Formel

$$C_6H_5\overset{\diagup O \diagdown}{CH.CH}.C : (N_2H.CO.NH_2).CH_3, C_6H_6.$$

Die beiden zuerst gemachten Verbrennungen haben zu falschen Ergebnissen geführt, weil die Substanz vorher im Vacuumexsiccator getrocknet war und dadurch willkürliche Mengen Benzol verloren hatte. Deshalb ergab sich natürlich ein etwas höherer Stickstoffgehalt.

Ueber das Phenylhydrazon des Phenylglycidmethylketons.

Zur Darstellung des Phenylhydrazons wurden Versuche mit den molekularen Mengen unternommen, und zwar wurde 1 g Phenylhydrazin in einer Mischung von 20 Tropfen Eisessig und 10 ccm Wasser gelöst und hierzu 1,6 g Substanz gegeben. Die als Lösungsmittel dienende Essigsäure wurde bei den wiederholten Versuchen verschieden stark angewandt. Ich erhielt so unter schwacher, eigener Erwärmung stets eine dunkelorange gefärbte, äußerst zähe Masse, die sich nicht krystallin bekommen ließ: weder durch Umkristallisieren aus Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloro-

form, Aceton noch aus den Gemischen dieser Lösungsmittel. Sie löste sich wohl, fiel aber stets wieder ölig aus. Auch viel Substanz mit wenig Alkohol verrieben, lieferte keine Kristalle. Schließlich wurde die Masse mit Eisessig gelöst und zur Lösung Wasser hinzugegeben: es fielen gelbe, voluminöse Gebilde aus, die beim Absaugen das Filter völlig verstopften und endlose Zeit zum filtrieren brauchten. Nach dem Trocknen auf Ton schmolzen sie bei 65^0-88^0. Diese trockene Masse löste sich beim Erwärmen in Ligroin und in der Kälte fielen flockige Kristallgebilde aus, jedoch in so geringer Menge, daß wir trotz der angewandten großen Masse kaum die zu einer Schmelzpunktbestimmung nötige Menge wiedergewinnen konnten. Sie schmolz bei 85^0–87^0 unter Braunfärbung.

Es ließen sich also auf keine Weise brauchbare Kristalle gewinnen.

Da bis jetzt zur Darstellung des Hydrazons stets molekulare Mengen verwendet wurden, so ist nicht ausgeschlossen, daß ein Teil des verwandten Phenylhydrazins wirklich Hydrazon gebildet hat, daß aber ein weiterer Teil auf die äußerst labile Substanz irgend wie umlagernd und dann oxydierend, d. h. Wasserstoff entziehend eingewirkt hat, und daß wir so daneben auch noch ein Osazon erhalten haben: auf diese Weise wäre dann auch die schlechte Kristallisation zu erklären. Es wurde deshalb versucht, durch Phenylhydrazinüberschuß allein das Osazon darzustellen.

Ueber das Osazon des Phenylglycidmethylketons.

Zur Gewinnung des Osazons wurde die Substanz mit einem großen Ueberschuß von in verdünnter Essigsäure gelösten Phenylhydrazin versetzt, und zwar wurden 4,5 g Phenylhydrazin in 1 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser gelöst und hiermit 0,45 g Substanz am Rückflußkühler 3–4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Es entstand ein gelbes Oel, daß in Alkohol oder Eisessig gelöst beim Wasserzusatz genau dieselbe gelbe, schmierige Masse wie beim Versuch der Hydrazondarstellung ergab. Als das Oel jedoch längere Zeit aufbewahrt war, hatten sich darin nadelförmige Krystalle gebildet, die, nachdem das Oel aufgesogen war, auf Ton isoliert wurden. Sie waren in heißem Benzol löslich und fielen beim Erkalten wieder farblos aus; der Schmelzpunkt war 128°. Da die Osazone dunkelgelb gefärbt sind, war ein solches also nicht entstanden. Bei den obigen Reaktionen war jedoch längere Zeit Eisessig mit Phenylhydrazin erhitzt worden, es war also die Möglichkeit der Bildung von Acetylphenylhydrazin $C_6 H_5 NH. NH. CO. CH_3$ — Schmelzpunkt 128° — vorhanden und die aus Benzol entstandenen Krystalle wurden infolgedessen daraufhin untersucht. Sie zeigten völlig analoge Eigenschaften: gleichen Schmelzpunkt, waren schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, reducierten Fehlingsche Lösung usw. Zum Schluß gab eine Mischprobe mit Acetylphenylhydrazin den unveränderten

Schmelzpunkt von 128°. Es hatte sich also kein Osazon sondern Acetylphenylhydrazin gebildet.

Hierbei sei jedoch bemerkt, daß ich einmal beim Umkristallisieren der aus dem Oel sich abscheidenden Kristalle mit heißem Alkohol nach Wasserzusatz farblose, feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 148° erhielt. Bei nochmaligem Umkristallisieren stieg er sogar auf 152°. Im Filtrat entstand dabei durch Wasserzusatz stets noch ein dicker Ausfall (roher Schmelzpunkt 92°). Die Nadeln waren leicht löslich in Aether und unlöslich in heißem Wasser. Eine weitere Untersuchung war wegen der äußerst geringen Menge unmöglich, jedoch lag die Bildung eines Osazons zweifellos nicht vor, da auch diese Kristalle farblos waren. — Es sei hier bemerkt, daß auch diese Nichtentstehung des Osazons ein Beweis für die bisher schon angenommene, später noch zu beweisende Glycidform des erhaltenen Ketons ist.

Ueber das Nitrophenylhydrazon des Phenylglycidmethylketons.

Zur Darstellung wurden zunächst gleiche moleculare Mengen in essigsaurer Lösung verwandt. Da hierbei jedoch noch ein großer Teil des Nitrophenylhydrazins unangegriffen blieb, wurde wie folgt angesetzt: 0,1 g Nitrophenylhydrazin wurden in 10 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser gelöst und hierzu 0,35 g des in möglichst wenig Methylalkohol gelösten Ketons gegeben. Es entstand eine teils schmierige, teils gelb kristallin aussehende Masse. Der ölig gebliebene Teil wurde nach

dem Verreiben mit wenig Eisessig ebenfalls fest, jedoch löste ein geringer Ueberschuß von Eisessig sofort wieder auf. Beide feste Bestandteile enthaltende Flüssigkeiten wurden jetzt vereint in die dreifache Menge Wasser gegossen und dann durch ein quantitatives Filter — die Masse haftete an dem gewöhnlichen Filter derartig fest, daß sie kaum wieder davon zu trennen war — auf der Nutsche abgesaugt. Die restierende gelbe Masse stellte sich unter der Lupe als nicht kristallin heraus: sie bestand aus erhärteten Oeltröpfchen und schmolz bei 104—120°. Da sie sich aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren ließ — in Ligroin war sie unlöslich — wurde sie, so wie sie war, verbrannt.

0,129 g Substanz ergaben bei 755 mm Druck und bei 15,5° C 14 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
14,14 % N.	12,59 % N.

Demnach ist also auch die Darstellung des Nitrophenylhydrazons, wie die des Phenylhydrazons, nicht ausführbar. Es dürfte also anzunehmen sein, daß Phenylhydrazin auf das äußerst labile Keton in komplizierterer Weise, wie angenommen, einwirkt, und dabei die verschiedensten Nebenprodukte liefert.

Oxydation des Phenylglycidmethylketons mit Chlorkalk.

Zunächst wurde eine kalte konzentrierte Chlorkalklösung filtriert und mit konz. Sodalösung (ev. fester Soda) zur Fällung des Kalks versetzt; dann wurde wieder fil-

triert und die so entstandene Na O Cl Lösung im Dunkeln aufbewahrt. Vorteilhaft ist es, stets frisch bereitete Lösung zu verwenden, während die als Reagens verwandte Na O Cl Lösung überhaupt nicht zu gebrauchen ist.

Die Gleichung, nach der die Einwirkung stattfinden sollte, lautet:

$$C_6H_5\overset{\diagup O \diagdown}{CH}.CH.CO.CH_3 + 3\,NaOCl = C_6H_5\overset{\diagup O \diagdown}{CH}.CH\,COO\,Na + CHCl_3 + 2\,Na\,OH.$$

Die Vorversuche im Kleinen mit willkürlichen Mengen ergaben, daß schon beim schwachen Erwärmen im Wasserdampf und beim Schütteln der Chloroformgeruch auftrat, obige Reaktion also stattgefunden hatte. Eine völlige Lösung trat jedoch nicht ein, auch nicht, nachdem das Keton flüssig geworden und die Lösung bis zum Sieden erhitzt war. Stets blieb die Masse gelb, und der Geruch nach dem Keton trat auf. Es wurde deshalb bei den folgenden Versuchen mehr und mehr Na O Cl Lösung verwandt. Die beste Ausbeute und völlig klare Lösung ohne Färbung gab schließlich ein großer Na O Cl Ueberschuß, und zwar wurde dabei stets frischbereitete Chlorkalklösung verwandt. 5 g Substanz wurden im Rundkolben mit 625 ccm Na O Cl Lösung über kleiner Flamme auf einem Asbestteller unter häufigem, heftigem Schütteln so lange erwärmt, bis der teilweise sehr starke Chloroformgeruch verschwunden war, was kurz vor dem Eintritt des Siedens der Fall zu sein pflegte. — In der Lösung mußte sich also jetzt

das der oben angegebenen Gleichung entsprechende Natriumsalz befinden.

Um die Säure selbst zu isolieren, wurde mit schwefliger Säure angesäuert, jedoch ohne Erfolg: es trat trotz saurer Reaktion der Flüssigkeit niemals eine Färbung oder ein Niederschlag ein. Die freie Säure mußte also entweder zu leicht löslich oder zu unbeständig sein. Es wurde deshalb versucht, durch Aussalzen zum Ziele zu kommen. Die mit schwefliger Säure angesäuerte Flüssigkeit gab aber auch so keinen Niederschlag, wohl aber die ursprüngliche Lösung des Natriumsalzes. Sie wurde nach dem Erkalten mit überschüssigem Kochsalz geschüttelt, wodurch bald die weißen, flockigen Kristalle des glycidsauren Natriums zum Vorschein kamen. Hierbei trat der Geruch nach Benzaldehyd auf. Aus dem Filtrat wurde dann noch mehrere Male durch weiteres Aussalzen Substanz gewonnen. Dann wurde die ganze Masse — sie betrug 8 g statt der berechneten 5,7 g, enthielt also viel Kochsalz — aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sie löste sich jedoch ganz außerordentlich schwer und war in absolutem Alkohol ganz unlöslich. Die Ausbeute betrug jetzt 3,2 g statt der berechneten 5,7 g, also 56 %.

Das umkristallisierte Salz — glänzende weiße Kristallblättchen — war in Wasser löslich, zeigte mit Eisenchlorid keine Grünfärbung, wohl aber nach Zusatz von Salzsäure; eine ganz konzentrierte Lösung auf dem Uhrglas gab nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Abscheidung von Oeltröpfchen, die auf der Flüssigkeit

schwammen, während aus einer verdünnten Lösung nach Säurezusatz nichts ausfiel. Eine Probe wurde auf dem Platinblech verkohlt und gab, mit Wasser befeuchtet, alkalische Reaktion: ein Beweis für das enstandene Natriumsalz. War das entstandene Salz wirklich, wie erwartet, glycidsaures Natrium, so mußte es die von Erlenmeyer[1]) angegebene Reaktion zeigen. Zu diesem Zwecke wurde seine wässerige Lösung in konzentrierte Natronlauge gegossen: sofort entstand ein dicker Kristallbrei, wie dies den Angaben Erlenmeyers entspricht.

Die Verbrennung ergab ferner die für das glycidsaure Natrium stimmenden Werte. Das Salz wurde mit einer Mischung von gepulvertem Bleichromat und dem zehnten Teil Kaliumbichromat zusammen verbrannt.

C- und H-Bestimmung:

0,168 g Substanz ergaben 0,3566 g CO_2 und 0,061 H_2O.

Berechnet: für $C_9 H_7 O_3 Na$	Gefunden:
58,06 % C	57,89 % C
3,76 % H	4,06 % H.

Nun wurde zur weiteren Identificierung der Glycidsäure nach B. 33, 3001 folgender Versuch gemacht: Das Salz wurde nach und nach in kleinen Portionen in heiße, konzentrierte Salzsäure eingetragen, um hierdurch die Glycidsäure in die Phenylbrenztraubensäure umzulagern

$$(C_6 H_5 \overset{\diagup O \diagdown}{CH.\ CH}.\ COO\,Na \longrightarrow C_6 H_5 CH_2.\ CO.\ COOH).$$

Es trat, wie erwartet, infolge teilweiser Zersetzung

[1]) A. 271, 153 (1892).

der gebildeten Phenylbrenztraubensäure CO_2 Entwicklung und starker Geruch nach Phenylacetaldehyd (siehe B. 33. 3001) auf ($C_6H_5CH_2.CO.COOH \rightarrow C_6H_5CH_2CHO + CO_2$). Gleichzeitig entstand eine wolkenartige Färbung. Nun wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt, wobei der Aether zwischen grün und blau fluorescierte. Die Aetherlösung gab mit Eisenchlorid herrliche Blau-Grünfärbung. Zur Trennung der Säure vom Aldehyd wurde nun die Aetherlösung mit konz. Sodalösung mehrmals ausgeschüttelt, bis sie keine Grünfärbung mit Eisenchlorid mehr gab. Da sie nun wieder stark nach Phenylacetaldehyd roch, wurde wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Als jetzt mit Salzsäure angesäuert wurde, trübte sich die Flüssigkeit wohl, gab aber nur sehr wenig Ausbeute beim Filtrieren. Die auf dem Tonteller getrocknete Masse sollte nach Erlenmeyers Angaben aus Chloroform umkrystallisiert werden; sie war jedoch darin sehr leicht löslich und es schied sich nur eine zähe, harzige Masse daraus ab. Dasselbe trat auch nach der Behandlung mit Ligroin ein. Da wir bei dieser Umlagerung mittels konzentrierter Salzsäure also nur sehr wenig Ausbeute infolge der starken Zersetzung in Phenylacetaldehyd und Kohlensäure erhielten, wurde versucht, ob sie nicht auch mit verdünnter Salzsäure vor sich ginge. Das ausgeaetherte Produkt gab ebenfalls die Grünfärbung, jedoch war es auch hier nicht möglich, zu Krystallen zu gelangen. Bemerkt sein mag, daß durch Kochen mit Natronlauge keine Umlagerung stattfand. Wohl

aber gehen viele derartige Umlagerungen auch mit konzentrierter Schwefelsäure leicht vor sich. Dies wurde deshalb auch hier versucht und zwar wurden ca. 0,3 g Substanz in ca. 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und im Wasserdampf höchstens bis zur dunkelbraun Färbung der Lösung erwärmt. Es darf auf keinen Fall stärker erwärmt werden, da sonst völlige Zersetzung eintritt. Dann wurde alles in das zehnfache Volumen kalten Wassers gegossen, wobei eine starke Trübung entstand. Durch Ausaethern wurde die Flüssigkeit völlig klar, während der Aether gelb gefärbt war. Der Vorteil dieser Methode war: es gab keine, resp. durch den Geruch nicht wahrnehmbare Phenylacetaldehydentwicklung, also keine merkliche Zersetzung in diesem Sinne, und der Aetherauszug färbte sich mit Eisenchlorid beinahe schwarzgrün, es mußte sich also viel mehr Phenylbrenztraubensäure gebildet haben, wie bei der Umlagerung mit Salzsäure.

Trotzdem war es auf keine einzige Weise möglich, die Säure selbst zu isolieren. Nach Verdampfen des Aethers hinterblieb stets eine ölige, gelbe Masse, die aus keinem Lösungsmittel kristallin erhalten werden konnte. Auch beim Lösen in Soda und nachherigem Ansäuern entstand nur eine milchige Trübung, die ohne Rückstand durch das Filter lief. Es würde zu weit führen jeden einzelnen mißglückten Versuch zur Reindarstellung anzugeben, erwähnt sei nur noch, daß auch die Darstellung von Derivaten der Phenylbrenztraubensäure, wie die des Oxims und des Phenylhydrazons

zu keinem Resultate führten. Auch wurde vergebens versucht, das Spaltungsprodukt der Säure, den Phenylacetaldehyd bei der Umlagerung durch Salzsäure in Gestalt seines bekannten Semikarbazons zu isolieren.

Trotzdem kann an der Identität des entstandenen Salzes mit dem glycidsaurem Natrium nach den oben angegebenen Versuchen kein Zweifel herrschen.

Verhalten des Phenylglycidmethylketons bei der Destillation.

9 g des Ketons wurden aus einem kleinen Fractionierkolben mit niedrig angesetztem Rohr destilliert. Das Thermometer stieg zunächst ziemlich schnell bis auf 240°, dann sehr langsam von 240—250°; hierbei ging eine große Masse der Substanz in Gestalt eines gelben Oeles über. Bei noch höherer Temperatur (300°) war das Oel braun gefärbt, bis schließlich oberhalb 300° Zersetzung eintrat. Der nur geringe Vorlauf besaß den Geruch des Benzaldehyds, sowie den zum Niesen reizenden der Benzoesäuredämpfe; beim Stehen an der Luft oxydierte er sich völlig zu Benzoesäure. Die Hauptfraktion von 240—250° wurde nun wiederholt der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei jetzt aber schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur gelbes Oel überging. Hieraus geht also hervor, daß die eigentliche Reaktion erst einer Temperatur von 240—250° bedarf, was auch durch die später zu beschreibende Umlagerung mit Schwefelsäure bestätigt wird. Es wurde zunächst das Destillat von 160—250° und von 250—300°

getrennt aufgefangen, dann wurden beide Teile wiederholt in folgende Fraktionen zerlegt: I. 160 — 200° II. 200—230° III. 230—300°

Trotz wiederholter fraktionierter Destillation wurde jedoch eine Anreicherung bei einem bestimmten Siedepunkt nicht wahrgenommen: die einzelnen Fraktionen blieben sich stets gleich. Erklären läßt sich dies allerdings leicht durch die Annahme, daß wir eine Mischung mit maximalem oder minimalem Siedepunkt vor uns haben.

Fraktion 160—200

Da die beiden ersten Fraktionen neben starkem Benzaldehydgeruch einen den Körpern der Diacetylgruppe ähnlichen Geruch besaßen und gelb gefärbt waren — wenn auch das Oel nicht dickflüssig, wie das Phenyldiacetyl nach B. 22, 2132 sein soll, sondern im Gegenteil auffallend leicht beweglich war — so wurde versucht, das bekannte (B. 22, 2132) Osazon des Phenyldiacetyls herzustellen. Gleiche Teile Phenylhydrazin und Eisessig wurden mit wenigen Tropfen des gelben Oels versetzt, wobei sich momentan ein dicker, gelblicher Kristallbrei bildete, der nach dem Abpressen auf Ton durch Umkristallisieren aus Eisessig, sowie aus Alkohol glänzende, fast farblose Kristallnadeln lieferte, die den Schmelzpunkt 158° zeigten. Sie gaben jedoch die gerade bei dem Osazon des Phenyldiacetyls erwähnte Osazonreaktion mit Eisenchlorid nicht, sondern wurden damit gelbgrün gefärbt. Der Schmelzpunkt, sowie die nachfolgende Analyse bewiesen demgemäß auch die

Identität des entstandenen Produktes mit dem Benzalphenylhydrazon.

Stickstoffbestimmung:

0,1525 g Substanz lieferten bei 768 mm Druck und 21° C. 18,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
14,28 % N.	14,19 % N.

Nun wurde versucht, den nachgewiesenen Benzaldehyd zu entfernen und so zu dem erwarteten Phenyldiacetyl zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde einmal das Oel kräftig mit Natriumbisulfit geschüttelt — über eine Bisulfitverbindung des Phenyldiacetyls ist nichts bekannt — und so nach bekannter Weise der Benzaldehyd entfernt. Aber der nur minimale Rest ging mit Phenylhydrazin keine Verbindung ein, bestand somit nicht aus Phenyldiacetyl. Zweitens wurde versucht, beide Körper durch eine fraktionierte Kristallisation ihrer Semicarbazone zu trennen. Hierzu wurde zur Reinigung das Oel zunächst mit Wasserdampf destilliert, mit Aether aufgenommen und nach seinem Verdampfen fraktioniert destilliert. Die Fraktion 165—200° (Benzaldehyd Sdp. 179°, Phenyldiacetyl Sdp. 175—176°) wurde mit überschüssigem Semicarbazidchlorhydrat und essigsaurem Natrium versetzt, wobei ein starker Niederschlag entstand, der sich nach dem Umkristallisieren durch seinen Schmelzpunkt 220° als reines Benzalsemicarbazon zu erkennen gab. Die Mutterlauge wurde eingedampft, es blieb jedoch nichts als verunreinigtes Benzalsemicarbazon

zurück, das durch nochmaliges Umkristallisieren rein erhalten wurde.

Trotzdem also hier auf keine Weise das Phenyldiacetyl zu isolieren war, habe ich doch bei einem später anzugebenden Versuche die als Spaltungsstück zu erwartende Phenylessigsäure in geringen Spuren durch eine Mischprobe mittels des Schmelzpunktes nachweisen können. Und sie kann ja doch nur so entstanden sein, daß das eine H-Atom im Glycidketon von rechts nach links, also im Sinne des ev. Diacetyls gewandert ist:

$$C_6H_5.\overset{\diagup O \diagdown}{CH}.CH.CO. \ldots \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CO. \ldots$$

Ein minimaler Teil der Substanz muß sich also trotzdem in diesem Sinne umgelagert haben.

War außerdem die Wanderung des H-Atoms in umgekehrtem Sinne

$$C_6H_5\overset{\diagup O}{CH}.CH\,CO\,CH_3 \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$$

vor sich gegangen, dann mußte sich das entstandene Benzoylaceton (Sdp. 260 – 262°) in der Fraktion 230 – 300° vorfinden.

Fraktion 230--300°.

Die Fraktion wurde mit 1 % Natronlauge in der Kälte durchgeschüttelt, wobei starke Gelbfärbung, sowie Abscheidung eines braunen Harzes eintrat. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Benzoylacetons durch Alkali in Acetophenon (B. 16, 2239) muß die Lösung sofort weiter verarbeitet werden. Es wurde filtriert und dann solange zur Entfernung des Acetophenons mit Aether

ausgezogen, bis die Lösung völlig klar war; sie blieb gelb gefärbt und roch nach Benzoylaceton, durch das Alkali trat jedoch auch nach nur kurzem Stehen stets wieder starke Zersetzung ein. Eine Probe wurde mit Salzsäure angesäuert: es entstand ein weißer Ausfall, der durch ein paar Tropfen Alkohol wieder gelöst, mit Eisenchlorid die für das Benzoylaceton typische intensiv bordeauxrote Färbung gab. Eine weitere Probe, mit Essigsäure angesäuert, gab nach dem Lösen durch wenig Alkohol mit konzentrierter Kupferacetatlösung, der ein paar Tropfen Essigsäure beigegeben waren, die ebenfalls für das Benzoylaceton charakteristische blaßgrüne Kupfersalzbildung (B. 20, 2180). Das Kupfersalz mit Salzsäure zersetzt, gab wiederum mit Alkohol und Eisenchlorid die obige intensive bordeauxrote Färbung, sodaß nach allem am Vorhandensein von Benzoylaceton kein Zweifel herrschen konnte.

Um dieses selbst zu isolieren, wurde einmal in die alkalische Lösung mehrere Stunden lang Kohlensäure eingeleitet, da Benzoylaceton in $NaHCO_3$ unlöslich ist (B. 18, 2132), es trat jedoch nur eine durch die lange Alkaliwirkung sehr stark verunreinigte Abscheidung ein, aus der sich nach dem Ausziehen mit Aether und nach seinem Verdampfen das Benzoylaceton nicht rein gewinnen ließ. Auch alle anderen Versuche zur Reindarstellung führten zu keinem Resultat. So wurde vergeblich versucht, das Benzoylaceton aus dem Kupfersalz zu regenerieren; es wurde ferner die Fraktion mit Wasserdampf, womit das Benzoylaceton flüchtig ist,

extrahiert; dann wurde genau nach den in der Literatur über die Darstellung vorhandenen Angaben (B. 16, 2239, B. 18, 2132, B. 20, 2180) verfahren: alles nur mit dem Erfolge, daß stets eine teilweise äußerst intensive Violettfärbung mit Eisenchlorid eintrat, daß sich aber niemals Kristalle des Benzoylacetons isolieren ließen. Trotzdem glaube ich nicht daran zweifeln zu dürfen, daß, wenn auch nur in geringem Maße eine Wanderung des einen H-Atoms im Sinne des Benzoylacetons eingetreten ist, wodurch sich jedenfalls die intensive Violettfärbung — auch wenn die ebenfalls violettfärbende Benzoylessigsäure entstanden sein sollte — am leichtesten erklären läßt. Nur ist eben die Umlagerung eine so minimale, daß man, um zu reinem Benzoylaceton zu gelangen, Quantitäten verwenden müßte, die jede Rentabilität ausschließen.

Wie schon erwähnt, erhielt ich hierbei einmal geringe Mengen höher schmelzender Kristalle und zwar nach Schütteln der Fraktion mit $^1/_2$ % Natronlauge, reinigen mit Aether, ansäuren mit Salzsäure, wiederholtem Aetherauszug und nach Verdampfen des Aethers. Nach geraumer Zeit schieden sich aus der öligen Masse Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 67° zeigten und keine Violettfärbung mit Eisenchlorid gaben. Bei einer Mischprobe mit der bei 76° schmelzenden Phenylessigsäure schmolz die Mischung bei 70°, was auf Identität der entstandenen Substanz mit Phenylessigsäure hindeutet. Leider war die Ausbeute so minimal, daß eine weitere Untersuchung unterbleiben mußte.

Verhalten des Phenylglycidmethylketons beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure.

Ebenso wie beim Erhitzen für sich allein auf hohe Temperatur, verhält sich das Keton beim nur gelinden Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. 12 g Keton wurden mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure im Erlenmeyerkolben übergossen und 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die erst völlig trübe Flüssigkeit wurde durch häufiges Schütteln klar und es schied sich ein dickes, gelbes Oel ab, das nach dem Erkalten mit Aether ausgezogen wurde. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde fractioniert destilliert. Hierbei ging jedoch nicht, wie bei der vorher geschilderten, allein durch Erhitzen bewirkten Umlagerung die Hauptmenge erst bei 240—250° über, sondern sofort bei der ersten Destillation gingen Anteile von 160° an in derselben Menge, wie vorher bei der zweiten über, ein Beweis dafür, daß hier die Umlagerung durch die verdünnte Schwefelsäure, dort durch die hohe Temperatur bewirkt wurde. Auch hier teilten wir die Fraktionen in die von 160—200°, 200 – 230° und 230 – 300° ein. Diese Fraktionen zeigten sich nun völlig identisch mit den vorher beschriebenen. Sie gaben einerseits die Benzalphenylhydrazon- und andrerseits die Benzoylacetonbildung, so daß also mit verdünnter Schwefelsäure dieselbe Umlagerung wie bei einfachem Erhitzen eingetreten ist. Die Umlagerung mittels verdünnter Schwefelsäure hat jedoch den Vorteil, daß die erste Destillation von 240 – 250°, bei der die

meisten verharzten Rückstände entstehen, fortfällt, und die Ausbeute also dadurch bedeutend verbessert wird.

Verhalten des Phenylglycidmethylketons beim Erhitzen im Vacuum.

5 g Keton wurden in Vacuum bei 22 mm Druck am Rückfluß gekocht bis die Masse einheitlich klar war. Beim Erkalten erstarrte sie wieder und zeigte denselben Geruch, sowie dasselbe Verhalten beim Kochen mit Wasser und Natronlauge, wie das Ausgangsprodukt. Als es jetzt jedoch bei gewöhnlichem Druck destilliert wurde, erstarrte das Destillat nach kurzer Zeit zu derben, farblosen Kristallen, die bei 53—54° schmolzen. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser, was im Gegensatz zum Ausgangsprodukt absolut keine Schwierigkeiten bot, und nach dem Trocknen über Schwefelsäure zeigte die Substanz den Schmelzpunkt von 55°. Ihre alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid keine Rotfärbung, also war keine Umlagerung nach dem Benzoylaceton hin eingetreten. Die Verbrennung gab folgende für das Phenylglycidmethylketon stimmenden Resultate:

C- und H-Bestimmung.

0,1374 g Substanz ergaben 0,3721 g CO_2 und 0,079 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
74,04 % C	73,86 % C.
6,22 % H	6,43 % H.

Folglich haben wir es hier mit einer dimophen Form des Phenylglycidmethylketons zu tun, und zwar stehen

die beiden Modificationen zueinander im Verhältnis der Monotropie, wie sie z. B. auch das Benzophenon zeigt. Hierdurch erklärt sich auch, daß bei einer Mischprobe beider Modificationen der Schmelzpunkt nicht sinkt, sondern ungenau bei 52—54° liegt. (Loth. Meyer: Grundzüge der theor. Chemie.) Zum weiteren Beweise des Dimorphisinus wurde eine kleine Menge des bei 43° schmelzenden Ketons auf dem Uhrglase eben zum Schmelzen gebracht, dann wurde mit einem Kristall des bei 55° schmelzenden Körpers geimpft und sofort erstarrte die Masse, sichtbar von dem Kristall aus nach allen Seiten hin kristallin und zeigte jetzt den Schmelzpunkt von 55°. Dieser Dimorphismus erklärt jetzt auch das ausserordentlich geringe Kristallisationsvermögen der zuerst erhaltenen labilen (metastabilen) Form vom Schmelzpunkt 43°.

II. Piperonal und Chloraceton.

Die Condensation wurde unter denselben Bedingungen und mit denselben Mengenverhältnissen wie beim Benzaldehyd versucht. 1,6 g Chloraceton und 2,6 g Piperonal wurden mit 450 ccm Wasser häufig unter starker Abkühlung geschüttelt, und dann 15 ccm 10 % Natronlauge hinzugegeben und wieder geschüttelt. Da sich bei mehreren, auch mit anderen Mengenverhältnissen angesetzten Versuchen keine Kristalle abschieden, wurde das ganze neun Stunden auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt, jedoch auch ohne Erfolg. Nun wurde das auf dem Boden befindliche Oel ausgeaethert und

nach dem Verdampfen des Aethers im Vacuum destilliert. Bei 22 mm Druck ging zwischen 130 und 150° ein gelbgrünes Oel über, aus dem sich beim Abkühlen derbe Kristalle abschieden. Diese zeigten jedoch den Schmelzpunkt 37° und bestanden aus reinem Piperonal. Auch beim Fortlassen des Wassers oder bei seiner Verminderung fand keine Einwirkung statt.

Piperonal läßt sich also im Gegensatz zu Benzaldehyd nicht mit Chloraceton condensieren oder zu nur sehr geringem Betrage.

III. Darstellung des Anisylglycidmethylketons

$$p\text{-}(CH_3O).C_6H_4.\overset{\diagup O \diagdown}{CH.CH}.CO.CH_3.$$

$$(CH_3O).C_6H_4CHO + CH_2Cl.CO.CH_3 + NaOH =$$

$$(CH_3O).C_6H_4\overset{\diagup O \diagdown}{CH.CH}.CO.CH_3 + NaCl + H_2O.$$

In der Annahme, daß die Condensation von Chloraceton mit Anisaldehyd unter denselben Bedingungen vor sich gehen würde, wie die mit Benzaldehyd, wurden auch hier molekulare Mengen verwandt und zwar in demselben Verhältnis zu der angewandten Menge Natronlauge und Wasser, wie im ersten Fall. Es wurden demnach 1,6 g Chloraceton und 2,35 g frischer Anisaldehyd mit 450 ccm Wasser kräftig geschüttelt unter Abkühlung bis zur Eisbildung; hierzu wurden 15 ccm 10% Natronlauge hinzugegeben und wiederum unter Eiskühlung so lange durchgeschüttelt, bis sich Kristalle abgeschieden hatten, und die vordem milchige Flüssigkeit klar geworden war. Dann wurde ordentlich abgesaugt

und mit eiskaltem Wasser nachgewaschen. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 2,6 g — 79 % der berechneten Ausbeute. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Essigsäure und Aceton, schwerer in Wasser, Petrolaether und Ligroin. Zum Umkristallisieren eignete sich hier jedoch Wasser nicht, da sich die Substanz stets wieder ölig abschied. Gute Kristalle wurden aüs heißer Ligroinlösung beim Abkühlen erhalten, sie zeigten jedoch trotz mehrmaligen Umkristallisierens einen wenig scharfen Schmelzpunkt von cirka 84°. Löst man jedoch kalt in Aceton, filtriert und gibt zum Filtrat mit der Spritzflasche unter fortwährendem Umschütteln eiskaltes Wasser im Ueberschuß, so scheiden sich sofort prachtvoll silberglänzende Kristallblättchen aus, die sofort abfiltriert und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet den scharfen Schmelzpunkt von 94 zeigten. Bei dieser Umkristallisation ist jedoch zu bemerken, daß aus dem Rohprodukt jede Spur von Natronlauge durch Auswaschen entfernt sein muß, da sich andernfalls unter ihrer Einwirkung Aceton sofort mit ev. noch vorhandenem Anisaldehyd zu einem gelb gefärbten Condensationsprodukt vereinigt. Verdünnte Salzsäure eignet sich nicht zum Auswaschen, da darin Lösung stattfindet. Ferner ist es nicht möglich, etwa nach der gebräuchlichen Methode heiß in Aceton zu lösen, heißes Wasser bis zur eben beginnenden Trübung zuzusetzen und dann zu filtrieren: auf diese Weise findet stets nur eine ölige Abscheidung statt. Auch nach dem Umkristallisieren – das Rohprodukt tut es schon nach

ganz kurzer Zeit – zersetzt sich das neue Keton, indem es ölig wird, noch leicht an der Luft und muß zweckmäßig unter Luftabschluß verwahrt werden, wo es sich gut hält. Chlor enthält die Substanz nicht mehr.

C- und H-Bestimmungen:

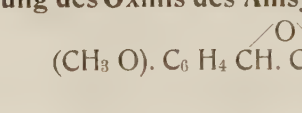
I. 0,1564 g Substanz gaben 0,395 g CO_2 und 0,0972 g H_2O

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$:	Gefunden
68,75 % C	68,88 % C
6,25 % H	6,95 % H

II. 0,1357 g Substanz gaben 0,343 g CO_2 und 0,079 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
68,75 % C	68,93 % C
6,25 % H	6,51 % H.

Darstellung des Oxims des Anisylglycidmethylketons:



Das Oxim wurde auf dieselbe Weise, wie das des Phenylglycidmethylketons dargestellt. 2,4 g Substanz wurden mit Methylalkohol angefeuchtet und mit einer kalten, wässrigen Lösung von 3,5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 6,8 g essigsaurem Natrium versetzt. Beim gelinden Erwärmen trat zunächst Lösung ein, dann wurde beim Abkühlen unter ständigem Schütteln die Masse milchig, und bald schieden sich weiße Kristalle ab. Zum Umkristallisieren war Wasser und Alkohol wegen der zu großen Löslichkeit ungeeignet; aus heißem

Benzol jedoch schieden sich beim Abkühlen sehr schöne, weiße Kristalle ab, die den Schmelzpunkt 115° zeigten.

Stickstoffbestimmung:

0,1547 g Substanz gaben bei 775 mm Druck und 19° C. 8,9 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
6,76 % N	6,74 % N.

Darstellung des Semicarbazons des Anisylglycidmethylketons $(CH_3O)C_6H_4CH.\overset{O}{\diagdown\!\diagup}CH.C.CH_3$ (N. NH. CO NH_2)

Es wurden dieselben molekularen Verhältnisse angewandt, wie bei der Darstellung mit Phenylglycidmethylketon, nämlich 2,4 g Keton, 2,8 g Semicarbazidchlorhydrat und 3,4 g essigsaures Natrium. Das Keton wurde in Methylalkohol, die beiden anderen Bestandteile in möglichst wenig Wasser gelöst, und dann beides gemischt und geschüttelt. Hierbei muß jedoch jedes Erwärmen vermieden werden; denn stets wenn erwärmt wurde, schied sich das entstehende Produkt in öligen Klumpen aus, ohne dann kristallin zu werden. Ließ man die Mischung jedoch kalt mehrere Tage lang unter häufigem Umschütteln stehen, so schied sich allmählich am Boden ein Kristallkuchen ab, der gut ausgebildete Kristalle vom Schmelzpunkt 195° zeigte. Ein Umkristallisieren war jedoch nicht möglich, da das Semicarbazon in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist oder nach dem Erhitzen, wie oben, nicht wieder kristallin ausfällt; es scheint Hitze absolut nicht vertragen

zu können. Allenfalls aus Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man ein mehliges Pulver, das jedoch auch schon bei 195° zu schmelzen beginnt. Es wurden deshalb obige Kristalle analysiert und gaben folgendes Resultat, wonach immerhin an der Zusammensetzung der Verbindung kein Zweifel herrschen kann.

Stickstoffbestimmung:

0,1466 g Substanz ergaben bei 770 mm Druck und 14,5° C. 19,75 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
16,86 % N	15,95 % N.

Ueber das Phenylhydrazon des Anisylglycid-methylketons.

Die Darstellung des Phenylhydrazons mißlang auch hier. Es wurden molekulare Mengen angewandt in den verschiedensten Lösungsverhältnissen. Stets schieden sich sehr dunkelgelb gefärbte Oeltröpfchen ab, die beim Abkühlen wohl erstarrten und auf dem Tonteller zerklopft werden konnten, aber niemals konnte unter der Lupe eine kristalline Struktur wahrgenommen werden. Auch beim Wiederausfällen aus den verschiedensten Lösungsmitteln entstanden niemals Kristalle.

Es scheint nach alledem, daß das Phenylhydrazin auf noch unbekannte Weise auf den ja außerordentlich labilen Rest des Ketons einwirkt und so die obige ölige Masse entsteht, die auch bedeutend dunkler als andere Hydrazone gefärbt ist.

Oxydation des Anisylglycidmethylketons mit Chlorkalk.

Die Oxydation wurde unter denselben Bedingungen und mit denselben Mengeverhältnissen wie beim Phenylglycidmethylketon ausgeführt. 8 g Keton und 1 *l* Na O Cl-Lösung (Herstellung wie früher) wurden bis zum Verschwinden des Chloroformgeruches unter häufigem Umschütteln erwärmt. Der Chloroformgeruch ist am stärksten und die Ausbeute am größten, wenn man die Erwärmung so regelt, daß ein Schmelzen der Substanz in der Flüssigkeit vermieden wird. Beim Schmelzen scheint sich die Substanz zu zersetzen. Als die klare erkaltete Lösung mit schwefliger Säure angesäuert wurde, entstand eine dicke milchige Trübung, die sich nach kurzer Zeit zu schön ausgebildeten, weißen Kristallen verdichtete. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton betrug die Ausbeute 50% der quantitativ möglichen, berechnet auf Anisylglycidsäure.

Die Substanz gab mit Eisenchlorid keine Färbung und hinterließ beim Verbrennen auf dem Platinblech keinen alkalisch reagierenden Rückstand. Zum Umkristallisieren eignete sich Benzol und noch besser eine Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Wasser. Wir erhielten so sehr schöne, silbern glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 184—185°. Dieser Schmelzpunkt fällt mit dem der Anissäure (184°) zusammen.

Wenn man nun bisher auch bei den Methylketonen bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit oder -bromit nur — wenn überhaupt — eine Einwirkung in dem Sinne

festgestellt hat, daß das Methyl als Chloroform abgespalten wird, und dafür eine OH-Gruppe eintritt, so wäre in unserem Falle, wo es sich um eine so sehr labile Seitenkette handelt, eine Oxydation bis an den Benzolkern heran immerhin nicht ausgeschlossen. Es wurden deshalb auf die ev. Identität der entstandenen Säure mit Anissäure hin Versuche angestellt. Die Verbrennung konnte kaum einen einwandfreien Aufschluß geben, da beide Säuren annähernd denselben Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt aufweisen: Die Glycidsäure 61,83 % C und 5,15 % H, die Anissäure 63,15 % C und 5,26 % H. Es wurde deshalb versucht, die vermeintlich Anisylglycidsäure in derselben Weise umzulagern, wie es E. Erlenmeyer jun.[1]) von der Phenylglycidsäure angibt. Die Säure müßte analoger Weise in die von E. Erlenmeyer jun. und Wittenberg[2]) beschriebene p. Metoxyphenylbrenztraubensäure, die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensive grüne Färbung gibt, übergehen: $(CH_3O)\,C_6H_4\,\overset{O}{CH}.\,CH.\,COOH \rightarrow (CH_3O)\,C_6H_4.\,CH_2.\,CO.\,COOH$.

Aber dieses trat nicht ein. Es wurde umzulagern versucht mittels konzentrierter und verdünnter Salz- und Schwefelsäure, heiß und kalt; alles ohne Erfolg.

Um einen definitiven Beweis zu haben, wurde jetzt auf gleiche Weise das Amid der entstandenen Säure, sowie das reiner Anissäure hergestellt und zwar durch Lösen der beiden Säuren nebst der berechneten Menge

[1]) B. 33, 3001 (1900).
[2]) A. 337, 299 (1904).

Phosphorpentachlorid in wasserfreiem Aether und Zugabe von konzentriertem, wässerigem Ammoniak. Die beiden so entstandenen Amide schmolzen bei 167°, wobei bemerkt sein mag, daß Gattermann[1]) den Schmelzpunkt des Anisamids mit 162—163° angegeben hat. Da die Mischprobe absolut keine Depression ergab, konnte über die Identität der beiden Amide und mithin der beiden Säuren kein Zweifel herrschen. Es ist also in diesem Falle der ganze labile Rest des Anisylglycidmethylketons abgespalten worden.

$$(CH_3O)\,C_6H_4\,\overset{\diagup O \diagdown}{CH.\,CH}\,CO\,CH_3 \rightarrow (CH_3O)\,C_6H_4\,COOH$$

IV. o-Methoxybenzaldehyd und Chloraceton.

Auch hier wurden, in der Annahme, daß die Condensation unter denselben Bedingungen wie beim Benz- und Anisaldehyd vor sich gehen würde, molekulare Mengen verwandt. 2,35 g o-Methoxybenzaldehyd wurden in 1,6 g Chloraceton gelöst, dazu 450 ccm Wasser gegeben und alles nach dem üblichen Abkühlen und Schütteln mit 15 ccm 10 % Natronlauge versetzt. Es schied sich hier jedoch keine feste Substanz ab, obwohl nach andauerndem Schütteln die Mischung 36 Stunden lang auf ungefähr 0° gehalten wurde. Die auf dem Boden befindliche ölige Masse wurde daher mit Aether extrahiert und nach dem Verdampfen desselben dreimal im Vacuum bei 22 mm Druck in die Fraktionen 120–160° und 160—180° zerlegt. Die erste Fraktion bestand,

[1]) A. 244, 63 (1888).

schon am Geruch erkennbar, aus reinem o-Methoxybenzaldehyd. Die zweite von 160—180° müßte das gebildete Glycidketon enthalten. Um sie zu identificieren wurde zunächt das in der Literatur noch nicht angegebene Semicarbazon des o-Methoxybenzaldehyds auf gewöhnlichem Wege dargestellt; es hatte, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 214°. Dann wurde auf genau dieselbe Weise das Semicarbazon der zweiten Fraktion hergestellt, und dieses erwies sich durch eine Mischprobe als identisch mit dem des o-Methoxybenzaldehyds.

Mithin ist auch hier, wie beim Piperonal, eine Condensation mit Chloraceton nicht vor sich gegangen.

V. m-Methoxybenzaldehyd und Chloraceton.

Wieder wurden zur Condensation molekulare Mengen angewandt und zwar 2,35 g Aldehyd, 1,6 g Chloraceton, 450 ccm Wasser und 15 ccm 10 % Natronlauge unter denselben Bedingungen wie früher. Der angewandte Aldehyd war vorher durch Destillation noch gereinigt worden. Aber auch hier schied sich trotz verschiedener Variationen in der Darstellung stets nur ein schweres Oel ab, das wiederum ausgeäthert und nach Verdampfen des Aethers im Vacuum bei 22 mm Druck in die Fraktionen 120—170° und 170—190° zerlegt wurde. Hierbei war jedoch die erste Fraktion nur sehr gering, und bei weitem die Hauptmenge ging bei 183° über. Diese zweite Fraktion gab sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck als reines Aus-

gangsprodukt zu erkennen, indem es hierbei größtenteils bei 230°, dem Siedepunkt des m-Methoxybenzaldehyds überging. Trotzdem wurde auch hier das noch unbekannte Semicarbazon des obigen Aldehyds, das aus Alkohol umkristallisiert, bei 211° unter Zersetzung schmolz, dargestellt, und mit dem aus unserer zweiten Fraktion hergestellten Semicarbazon verglichen. Beide zeigten denselben Schmelzpunkt und ergaben bei einer Mischprobe keine Depression, waren also identisch.

Auch hier dürfte also die Darstellung eines Glycidketons unter den angegebenen Voraussetzungen unmöglich sein.

VI. Darstellung des o-Chlorphenylglycidmethylketons. $o : C_6 H_4 Cl \underset{O}{CH.CH} CO.CH_3$.

$$C_6 H_4 Cl CHO + CH_2 Cl.CO.CH_3 + NaOH =$$
$$C_6 H_4 Cl \underset{O}{CH.CH}.CO.CH_3 \quad NaCl \quad H_2 O.$$

Auch hier wurden dieselben Bedingungen innegehalten, wie bei den vorangegangenen Condensationen. Vom o-Chlorbenzaldehyd und vom Chloraceton wurden molekulare Mengen verwandt und zwar so, daß dabei das Verhältnis des Chloracetons zur Natronlauge und zum Wasser dasselbe blieb wie früher. So wurden 1.6 g Chloraceton und 2,4 g Aldehyd mit 450 ccm Wasser kräftig unter starker Abkühlung geschüttelt, dann 15 ccm 10 % Natronlauge hinzugegeben und wieder geschüttelt. Hierbei trat eine milchige Trübung ein, aus der sich bei fortwährender Abkühlung erst nach geraumer Zeit

feste Kristalle abgeschieden hatten. Diese waren jetzt allerdings viel besser ausgebildet und spröder als die der beiden anderen geglückten Condensationen. Sie ließen sich auch leicht aus einem Gemisch von gleichen Teilen Wasser und Alkohol umkristallisieren, wobei ein dicker Brei sehr schöner, glänzender Kristallblättchen entstand. Nach dem Trocknen auf Ton lag der Schmelzpunkt bei 55°. Die Substanz gab mit Kupferdraht die Chlorreaceton; sie wurde mit Silberpulver verbrannt.

C- und H-Bestimmung:

0,1881 g ergaben 0,4215 g CO_2 und 0,0817 g H_2O.

Berechnet für $C_{10} H_9 O_2 Cl$.	Gefunden
61,07 % C	61,11 % C
4,58 % H	4,86 % H.

Darstellung des Oxims des o-Chlorphenylglycidmethylketons: $C_6 H_4 Cl. CH. CH \overset{O}{\diagdown} C. CH_3$ (NOH)

Das Oxim wurde auf dieselbe Weise wie das der beiden anderen Ketone dargestellt. 2 g Keton wurden in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 2,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und von 6,8 g essigsaurem Natrium versetzt. Beim schwachen Erwärmen auf dem Wasserbad entstand erst eine milchige Trübung, die bald ölig und dann fest wurde. Das entstandene Produkt war sehr leicht löslich in Benzol, Ligroin, Aether, Aceton und Eisessig, fiel jedoch aus einer Mischung von Benzol und Ligroin beim Erkalten in schönen durchsichtigen Kristallen wieder aus, die den Schmelzpunkt 98° zeigten.

Stickstoffbestimmung:

0,2426 g Substanz gaben bei 766 mm Druck und 13° C. 13,1 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
6,62 % N	6,4 % N.

Darstellung des Semicarbazons des o-Chlorphenyl-glycidmethylketons: $C_6H_4Cl.\overset{\frown O \frown}{CH.CH}.C.CH_3$

$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \ddot{N}.NH.CO.NH_2$.

Es wurden dieselben molekularen Verhältnisse angewandt, wie bei den vorhergehenden Darstellungen. 2,45 g Keton wurden in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 2,8 g Semicarbazidchlorhydrat und von 3,4 g essigsaurem Natrium versetzt. Es entstand sofort ein dichter, weißer Niederschlag, der nach längerem Stehen kristallin wurde und in Alkohol ziemlich schwer löslich war. Hieraus umkristallisiert schmolz die Substanz unter Zersetzung bei 180°.

Stickstoffbestimmung:

0,2671 g Substanz gaben bei 779 mm Druck und 12° C. 36,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
16,56 % N	16,42 % N.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß sich die Glycidmethylketone nur aus dem Reaktionsgemisch isolieren lassen, wenn sie leicht kristallinisch erstarren, aber wenn sie ölig sind, auch durch Destillation nicht von den Nebenprodukten zu trennen sind, da sie sofort dabei weitergehenden Veränderungen unterliegen.

Diese Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. R. Stoermer für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 10. August 1880 bin ich als Sohn des Kaufmanns Ferdinand Seelig und seiner Ehefrau Marie, geb. Woempner, beide evangelischer Konfession, zu Stendal (Prov. Sachsen) geboren. In meinem zweiten Lebensjahre verzogen meine Eltern nach Nordhausen a. Harz, wo ich meinen ersten Unterricht am Gymnasium erhielt. Von Obertertia ab besuchte ich die Klosterschule Ilfeld im Harz (Kgl. Gymnasium), die ich mit dem Zeugnis der Reife verließ, um Chemie zu studieren. Ich besuchte die Universitäten Tübingen, München, Straßburg und Rostock. In Rostock vollendete ich im Mai 1909 das chemische Verbandsexamen.